

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

23.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 2月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-034387

[ST.10/C]:

[JP2002-034387]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

REC'D 21 MAR 2003

WIPO

PCT

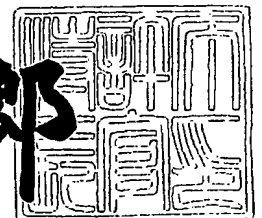
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3013074

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-40233

【提出日】 平成14年 2月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小澤 孝

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

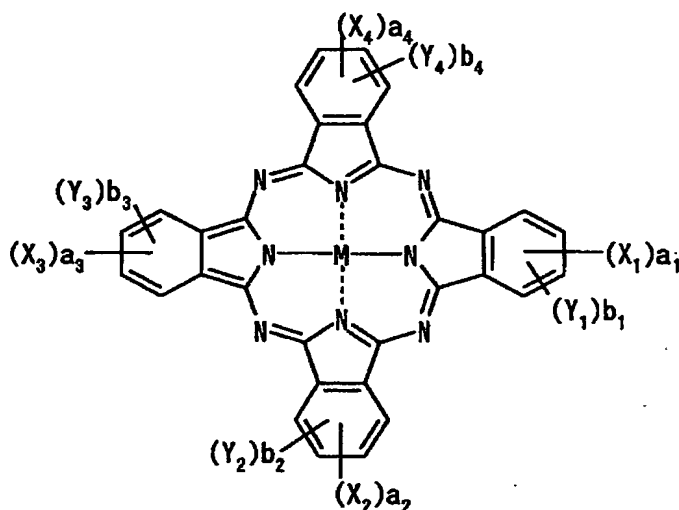
【発明の名称】 インクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表される少なくとも1種の染料を水性媒体中に溶解または分散してなり、25℃に対する10℃の粘度の変化率が250%以下、かつ表面張力の変化率が130%以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

一般式（I）

【化1】



上記一般式（I）中；

X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、または $-CO_2R_1$ を表す。

上記Zは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。上記 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なお、Zが複数個存在する場合

合、それらは同一でも異なってもよい。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は、それぞれ独立に、一価の置換基を表す。

なお、 $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ のいずれかが複数個存在するとき、それらは、同一でも異なってもよい。

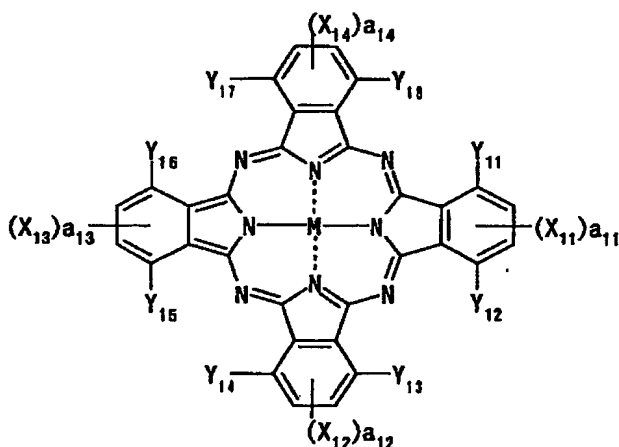
$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表し、 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、全てが同時に0になることはなく、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数である。

Mは、水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【請求項2】 一般式(I)で表される染料が、下記一般式(II)で表される染料であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インク。

一般式(II)

【化2】



上記一般式(II)中；

$X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ 、Mは、それぞれ一般式(I)の中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ 、Mと同義である。

$a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数である。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項4】 支持体の上に白色無機顔料微粒子を含有する受像層を有する

受像材料の該受像層の表面に、ノズルより、請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用インクを、記録信号に応じて吐出させて、該受像層上にインク画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は吐出安定性が高く、得られる画像の色相に優れ、過酷な条件下での画像保存性に優れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、 piezo 素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なシアン色相を有し、耐候堅牢性に優れた色素が強く望まれている。

【0004】

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス (C.I.) 番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。堅牢性を向上させる染料として特開昭 5 5 - 1 6 1 8 5 6 号公報に記載の芳香族アミンと 5 員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている。しかし、これらの染料はイエローおよびシアン領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有していた。特開昭 6 1 - 3 6 3 6 2 号および特開平 2 - 2 1 2 5 6 6 号の各公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット記録用インクが開示されている。しかし、各公報で用いている色素は、水溶性インクとして用いる場合には、水への溶解性が不十分である。また各公報に記載の色素をインクジェット用水溶性インクとして用いると、湿熱堅牢性にも問題が生じる。これらの問題を解決する手段として、特表平 1 1 - 5 0 4 9 5 8 号に記載の化合物およびインクが提案されている。また、さらに色相や光堅牢性を改良するためにピラゾリルアニリンアゾを用いたインクジェット記録用インクについて特願 2 0 0 0 - 8 0 7 3 3 号に記載されている。しかしながらこれらのインクジェット記録用インクでは、色再現性、出力画像の堅牢性のいずれも不十分であった。

【 0 0 0 5 】

さらに、写真画質用のインクジェット専用光沢紙に記録し、室内に貼っておいた場合の画像の保存性が著しく悪い場合があることが判明した。本発明者はこの現象を、オゾン等、何らかの空気中の酸化性ガスによるものと推定している。また、ガラス製の額に入れる等の処置により空気の流れを遮断すると起こらなくなる。

この現象は、写真画質用のインクジェット専用光沢紙において特に顕著であり、写真画質が重要な特徴のひとつとなっている現在のインクジェット記録方式にとって大きな問題であった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

吐出安定性が高く、得られた画像の色相および保存性、特に耐候性に優れ、かつ高画質の画像を与えるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

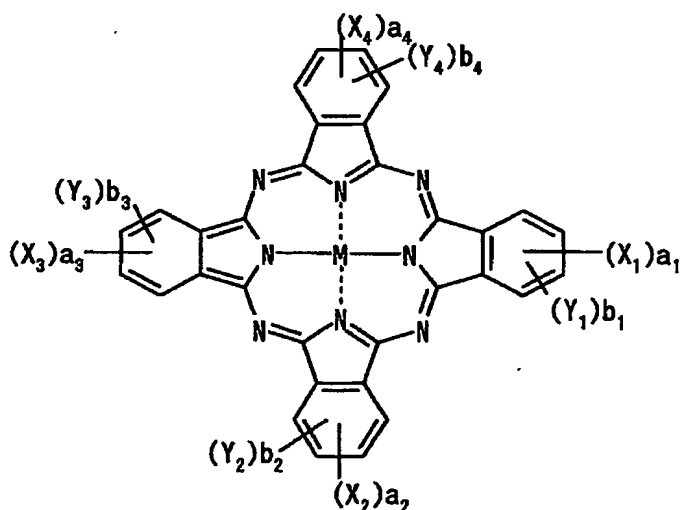
本発明の上記目的は、下記構成のインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法によって達成される。

(1) 下記一般式 (I) で表される少なくとも 1 種の染料を水性媒体中に溶解または分散してなり、25℃に対する 10℃の粘度の変化率が 250%以下、かつ表面張力の変化率が 130%以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

一般式 (I)

【0008】

【化 3】



【0009】

上記一般式 (I) 中；

X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、または $-CO_2R_1$ を表す。

上記Zは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロア

ルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。上記 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なお、 Z が複数個存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は、それぞれ独立に、一価の置換基を表す。

なお、 $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ のいずれかが複数個存在するとき、それらは、同一でも異なってもよい。

$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表し、 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、全てが同時に0になることはなく、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数である。

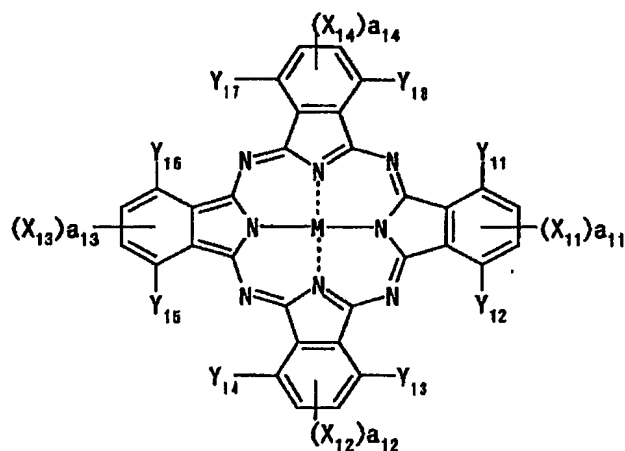
M は、水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

(2) 一般式 (I) で表される染料が、下記一般式 (II) で表される染料であることを特徴とする上記 (1) に記載のインクジェット記録用インク。

一般式 (II)

【0010】

【化4】



【 0 0 1 1 】

上記一般式 (II) 中；

$X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ 、 M は、それぞれ一般式 (I) 中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ 、 M と同義である。

$a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数である。

(3) 上記 (1) 又は (2) に記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

(4) 支持体の上に白色無機顔料微粒子を含有する受像層を有する受像材料の該受像層の表面に、ノズルより、上記 (1) 又は (2) に記載のインクジェット記録用インクを、記録信号に応じて吐出させて、該受像層上にインク画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用インクに含有される染料は、上記一般式 (I) で表されるフタロシアニン染料である。

フタロシアニン染料は堅牢な染料として知られていたが、インクジェット用記録染料として使用した場合、オゾンガスに対する堅牢性に劣ることが知られている。

本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位を 1. 0 V (vs SCE) よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が 1. 1 V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1. 2 V (vs SCE) よりも貴であるものが最も好ましい。

【 0 0 1 3 】

酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954年 Interscience Publishers 社刊)、A. J. Bard 他著 “

Electrochemical Methods” (1980年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法” (1984年 技報堂出版社刊) などに記載されている。

【0014】

具体的には、酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムなどの支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルなどの溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットルの濃度に溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定するために、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) で直流ポーラログラフィーにより測定した値 (vs SCE) を染料の酸化電位とする。

【0015】

E_{ox} (酸化電位) の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

このような電位調節をする理由からも、上記一般式 (I) で表されるフタロシアニン染料を用いることは好ましい。

【0016】

一般式 (I) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、または $-CO_2R_1$ を表す。これらの置換基の中でも、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ および $-CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ および $-SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。ここで、その置換基数を表す $a_1 \sim a_4$ のいずれかが 2 以上の数を表す場合、 $X_1 \sim X_4$ の内、複数存在するものは同一でも異なっても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。また、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 が全て $-SO_2-Z$ であり、かつ各 Z は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ を含んでいてもよい。

【0017】

上記 Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

上記 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なかでも、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、および置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、および置換複素環基がさらに好ましい。但し、 R_1 、 R_2 がいずれも水素原子であることは好ましくない。

【0018】

R_1 、 R_2 および Z が表す置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素原子

数が1～30のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。なお、アルキル基の炭素原子数は置換基の炭素原子を含まず、他の基についても同様である。

【0019】

R_1 、 R_2 およびZが表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、およびスルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0020】

R_1 、 R_2 およびZが表す置換もしくは無置換のアルケニル基としては、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0021】

R_1 、 R_2 およびZが表す置換もしくは無置換のアラルキル基としては、炭素原

子数が7～30のアラルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアラルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。その他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0022】

R₁、R₂およびZが表す置換もしくは無置換のアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させるので電子吸引性基が特に好ましい。電子吸引性基としては、ハメットの置換基定数 σ_p 値が正のものを挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

【0023】

R₁、R₂およびZが表す複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。以下にR₁、R₂およびZで表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール

ル、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述の Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃ および Y₄ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

【 0 0 2 4 】

Y₁、Y₂、Y₃ および Y₄ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【 0 0 2 5 】

なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0026】

Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げる置換基を更に有してもよい。

【0027】

炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびインクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。以上の各基の具体例：例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アリール基（例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル）、複素環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、

【0028】

シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド）、スルファモイルアミノ基（例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチ

オ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、

【0029】

カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジブチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、

【0030】

シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、複素環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。

【0031】

前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

【0032】

$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。なお、 $a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ のいずれかが2以上の整数であるときは、 $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ のいずれかは複数個存在することになり、それらは同一でも異なってもよい。

【0033】

a_1 と b_1 は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たす。特に好ましいのは、 a_1 が1または2を表し、 b_1 が3または2を表す組み合わせであり、そのなかでも、 a_1 が1を表し、 b_1 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

a_1 と b_1 、 a_2 と b_2 、 a_3 と b_3 の各組み合わせにおいても、 a_1 と b_1 の組み合わせと同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

【0034】

Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物

を表す。

Mとして好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が好ましく挙げられる。

また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl₃、SiCl₄、VC₃、VC₂、VOCl₃、FeCl₃、GaCl₃、ZrCl₄等が挙げられる。なかでも、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

【0035】

また、L（2価の連結基）を介してPc（フタロシアニン環）が2量体（例えば、Pc-M-L-M-Pc）または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0036】

Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

【0037】

前記一般式（I）で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0038】

前記一般式（I）で表されるフタロシアニン染料のなかでも、前記一般式（II）で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明の一般式（II）で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

【0039】

前記一般式（II）において、X₁₁～X₁₄、Y₁₁～Y₁₈は一般式（I）の中のX

$1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、Mは一般式 (I) 中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【 0 0 4 0 】

一般式 (II) 中、 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数であり、好ましくは $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ を満たし、特に好ましくは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ のときである。

【 0 0 4 1 】

X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 が全て $-\text{SO}_2-\text{Z}$ であり、かつ各Zは異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-\text{SO}_2-\text{Z}$ と $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ を含んでいてもよい。

一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料のなかでも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【 0 0 4 2 】

$X_{11} \sim X_{14}$ としては、それぞれ独立に、 $-\text{SO}-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ または $-\text{CONR}_1\text{R}_2$ が好ましく、特に $-\text{SO}_2-\text{Z}$ または $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ が好ましく、 $-\text{SO}_2-\text{Z}$ が最も好ましい。

【 0 0 4 3 】

Zは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【 0 0 4 4 】

R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、

そのなかでも、水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基がより好ましい。ただし R_1 、 R_2 が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合は好ましい。

【 0 0 4 5 】

$Y_{11} \sim Y_{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、またはスルホ基であることが好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

$a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1 または 2 であることが好ましく、全てが 1 であることが特に好ましい。

M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu、Ni、Zn、Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

【 0 0 4 6 】

前記一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および 4 級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解

性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中に少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

【0047】

前記一般式(II)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0048】

本発明のフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの4つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σ_p 値の合計で1.6以上となるように導入することが好ましい。

ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

【0049】

前記一般式(I)で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n ($n=1\sim4$) および Y_m ($m=1\sim4$) の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式(I)および(II)で表され

るフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【 0 0 5 0 】

(1) β -位置換型：2 およびまたは 3 位、6 およびまたは 7 位、10 およびまたは 11 位、14 およびまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(2) α -位置換型：1 およびまたは 4 位、5 およびまたは 8 位、9 およびまたは 12 位、13 およびまたは 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料

(3) α ， β -位混合置換型：1～16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料

【 0 0 5 1 】

本明細書中において、構造が異なる（特に、置換位置が異なる）フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α ， β -位混合置換型を使用する。

【 0 0 5 2 】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井－小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン－化学と機能－」(P. 1～62)、C. C. Leznoff－A. B. P. Lever 共著、VCH 発行 'Phthalocyanines－Properties and Applications' (P. 1～54) 等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【 0 0 5 3 】

本発明の一般式 (I) で表されるフタロシアニン化合物は、世界特許 00/17275 号、同 00/08103 号、同 00/08101 号、同 98/41853 号、特開平 10-36471 号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の

位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α , β -位混合置換型混合物として得られる。

【 0 0 5 4 】

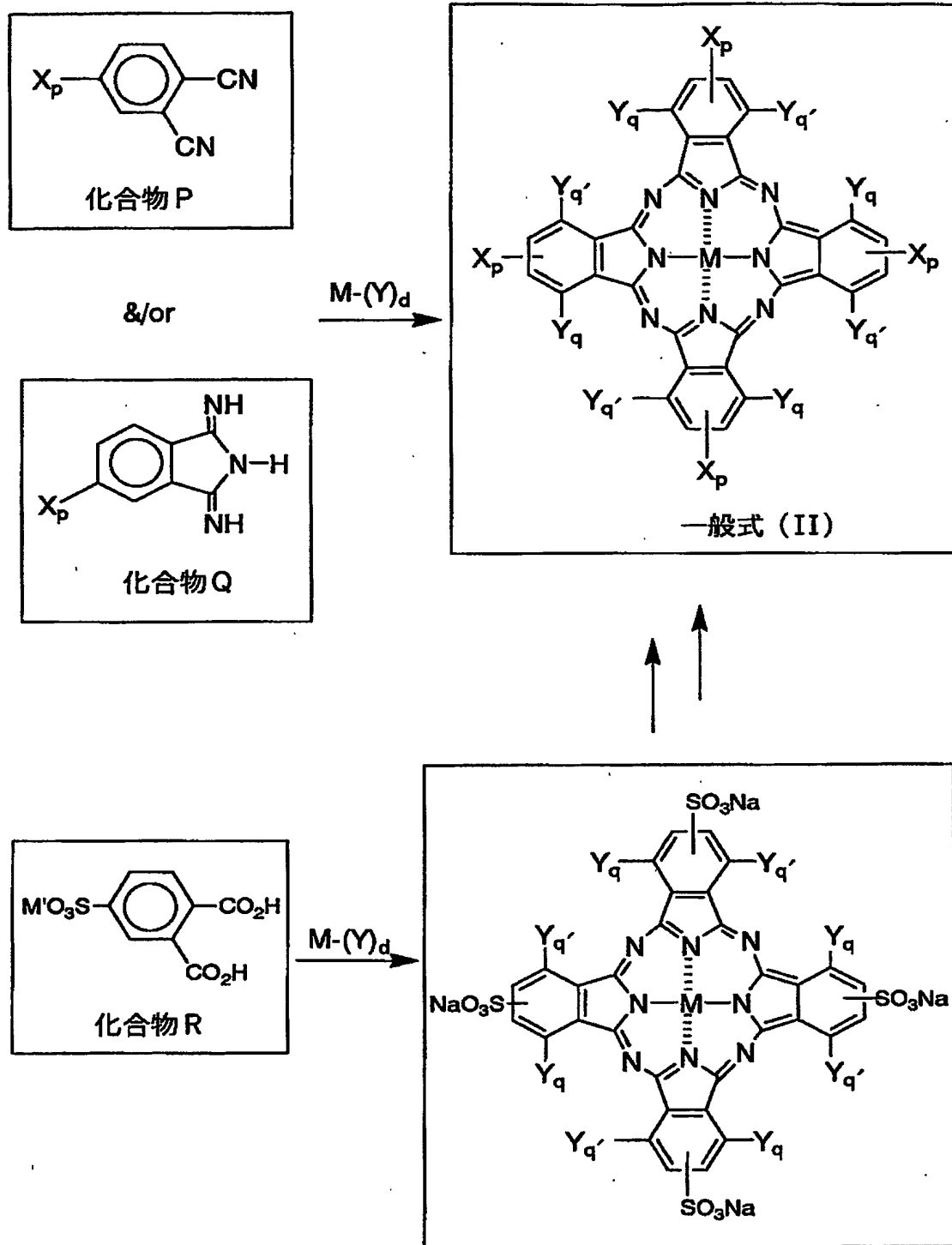
前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【 0 0 5 5 】

本発明の一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物 P) および／またはジイミノイソインドリン誘導体 (化合物 Q) を一般式 (III) で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される 4-スルホフタロニトリル誘導体 (化合物 R) と一般式 (III) で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

【 0 0 5 6 】

【化 5】



【0057】

上記各式中、X_pは上記一般式(II)におけるX₁₁、X₁₂、X₁₃またはX₁₄に

相当する。また、 Y_q 、 $Y_{q'}$ は、それぞれ上記一般式(II)における Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} または Y_{18} に相当する。化合物Rにおいて、 M' はカチオンを表す。

M' が表わすカチオンとしては、Li、Na、Kなどのアルカリ金属イオン、またはトリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンなどが挙げられる。

【0058】

一般式(III)： $M-(Y)_d$

一般式(III)中、 M は前記一般式(I)および(II)の M と同義であり、 Y はハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価または2価の配位子を示し、 d は1～4の整数である。

【0059】

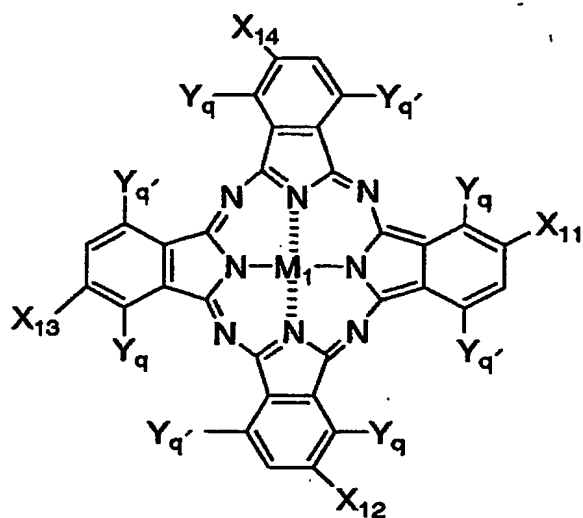
即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は、一般式(I)のフタロシアニン化合物を合成するための既に述べた方法と比較して極めて優れたものである。

【0060】

かくして得られる前記一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物は、通常、 X_p の各置換位置における異性体である下記一般式(a)-1～(a)-4で表される化合物の混合物、すなわち β -位置換型となっている。

【0061】

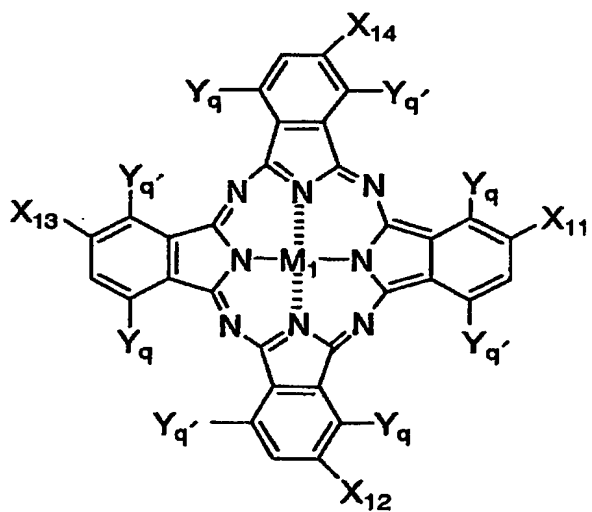
【化 6】



一般式 (a) - 1

【0062】

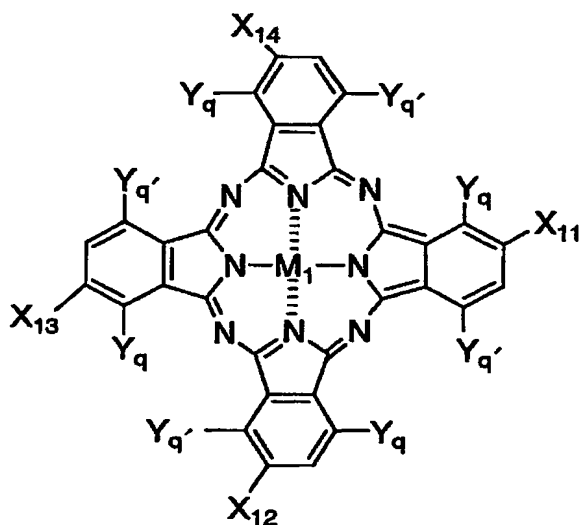
【化 7】



一般式 (a) - 2

【0063】

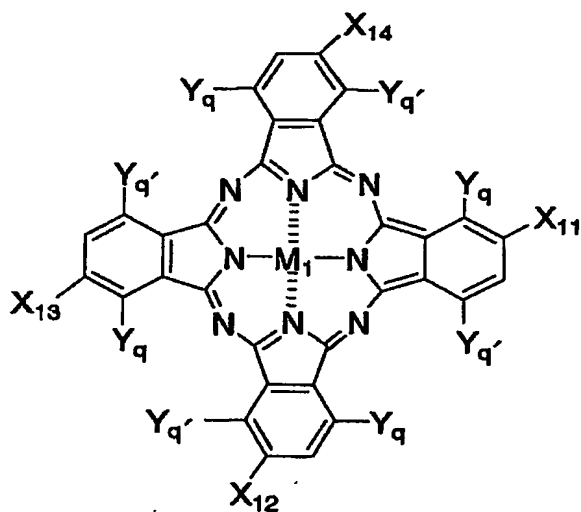
【化 8】



一般式 (a) - 3

【0064】

【化 9】



一般式 (a) - 4

【0065】

上記合成法において、 X_p として全て同一のものを使用すれば X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} が全く同じ置換基である β -位置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、 X_p として異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類

の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式 (II) の染料のなかでも、互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できるので、特に好ましい。

【 0 0 6 6 】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が 1. 0 V (v s S C E) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、なかでも、 α , β -位混合置換型よりは β -位置置換型の方が色相、光堅牢性、オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

【 0 0 6 7 】

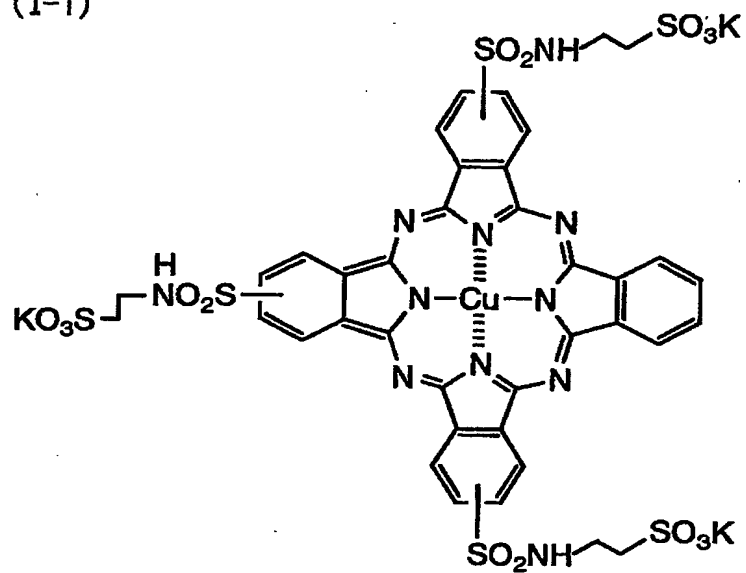
前記一般式 (I) および (II) で表されるフタロシアニン染料の具体例 (例示化合物 I - 1 ~ I - 1 2 および 1 0 1 ~ 1 9 0) を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

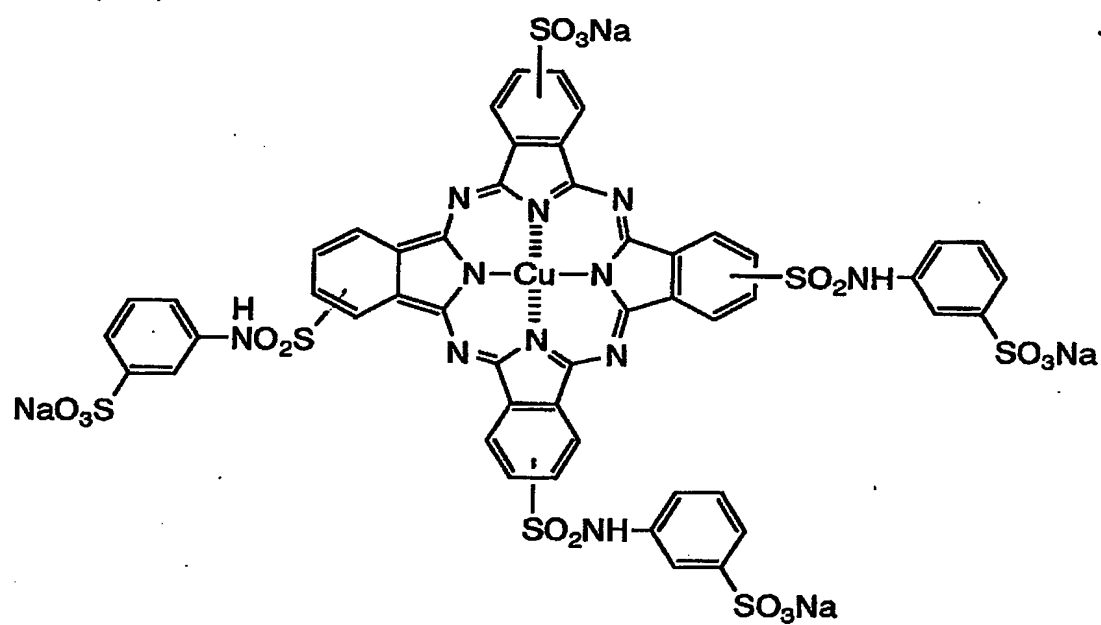
【化 1 0】

例示化合物

(I-1)



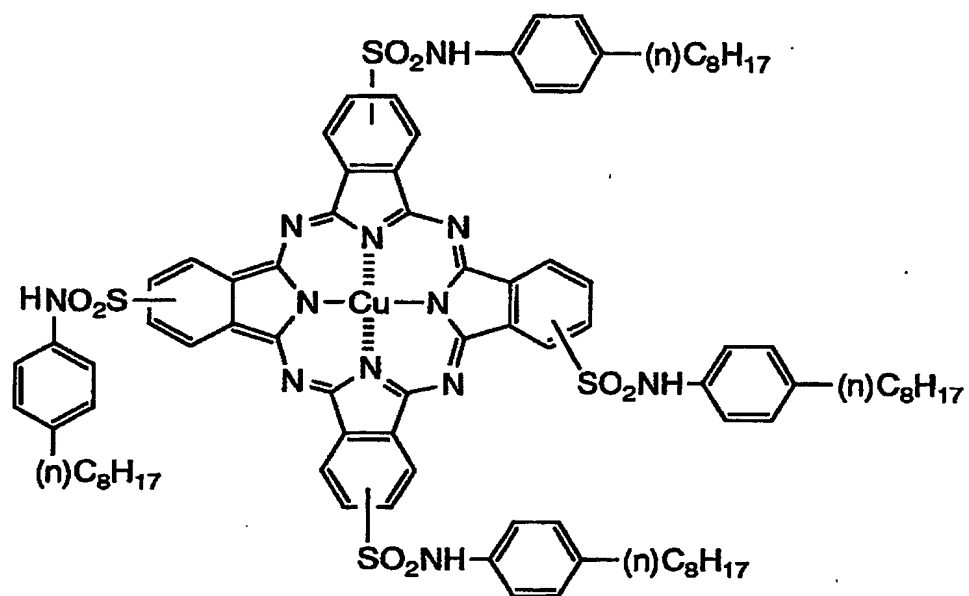
(I-2)



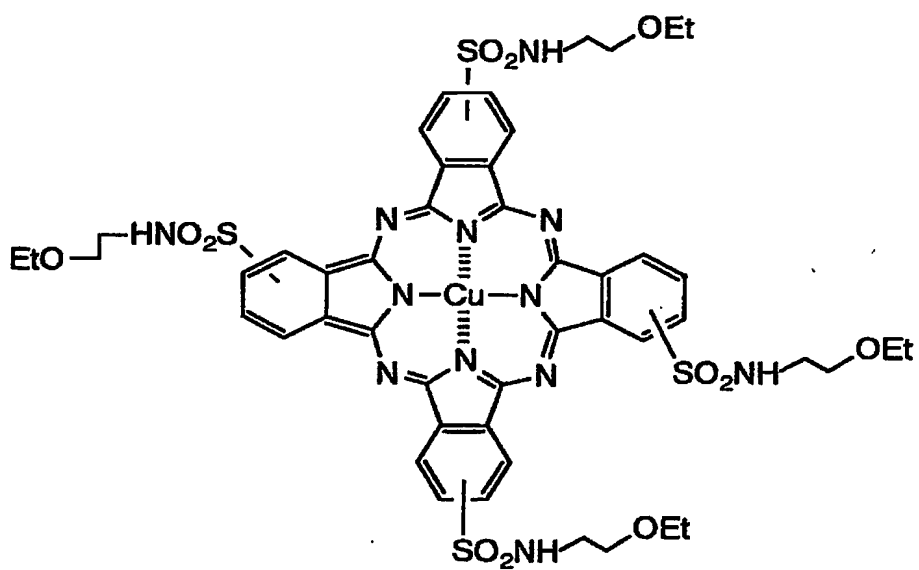
【 0 0 6 9 】

【化 11】

(I-3)



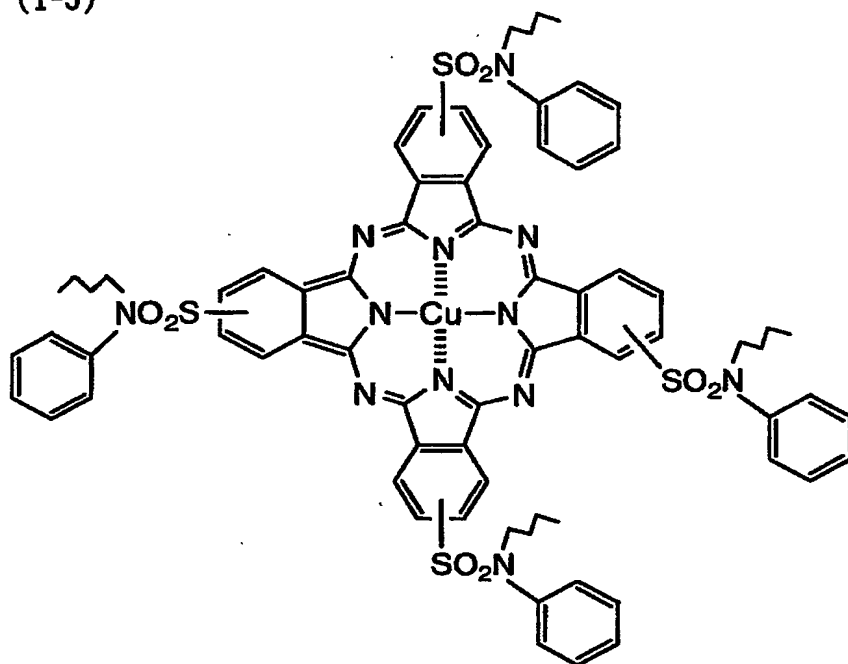
(I-4)



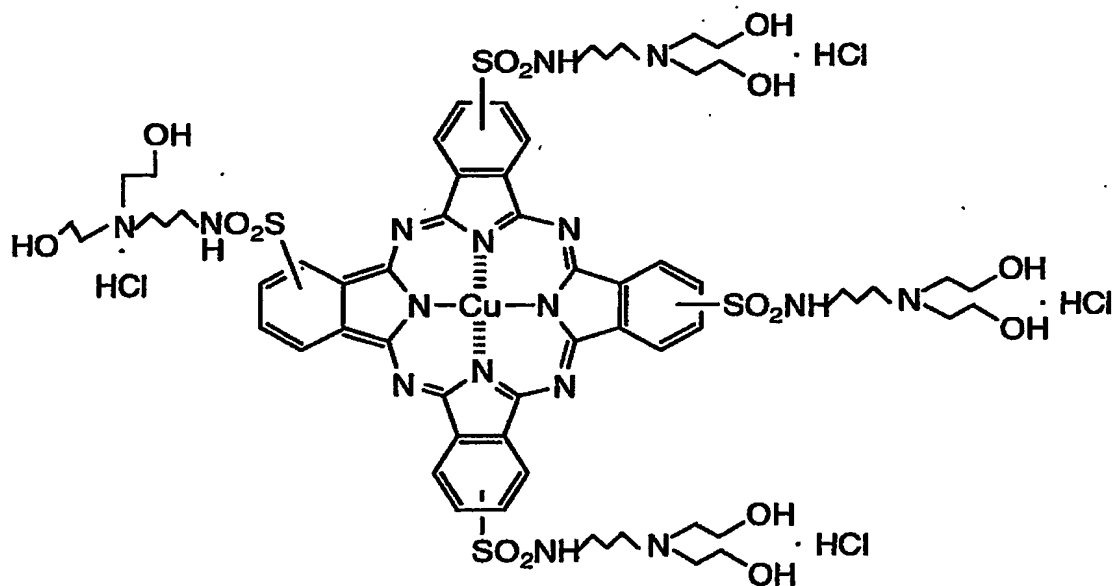
【0070】

【化 1 2】

(I-5)



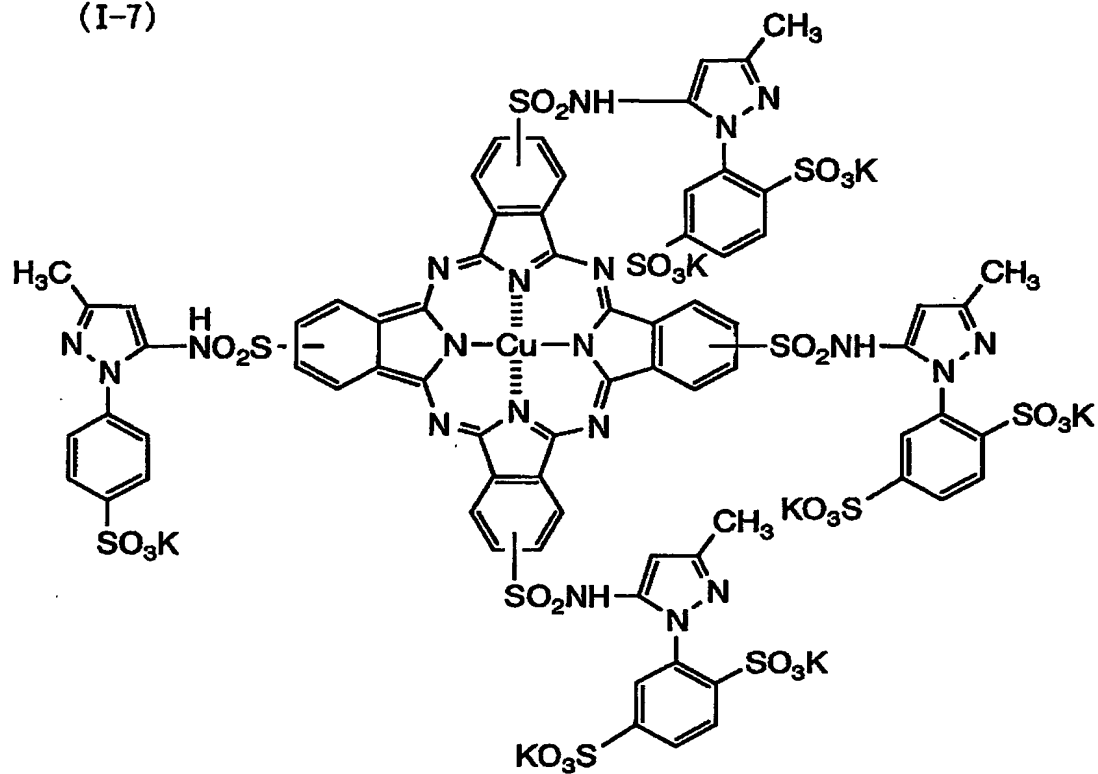
(I-6)



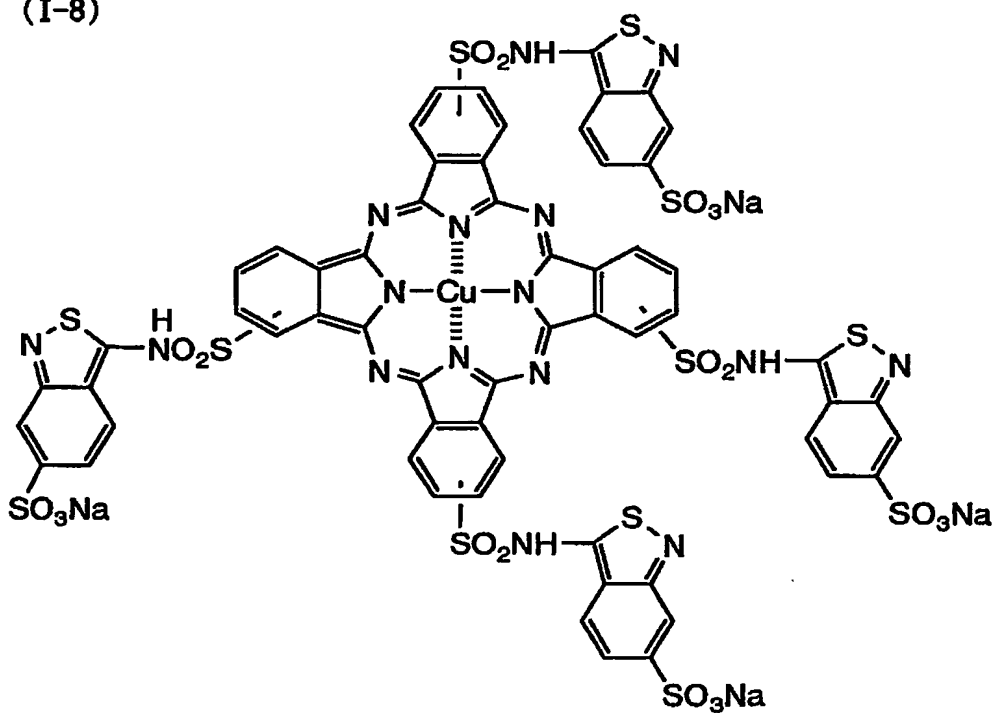
【0071】

【化 13】

(I-7)



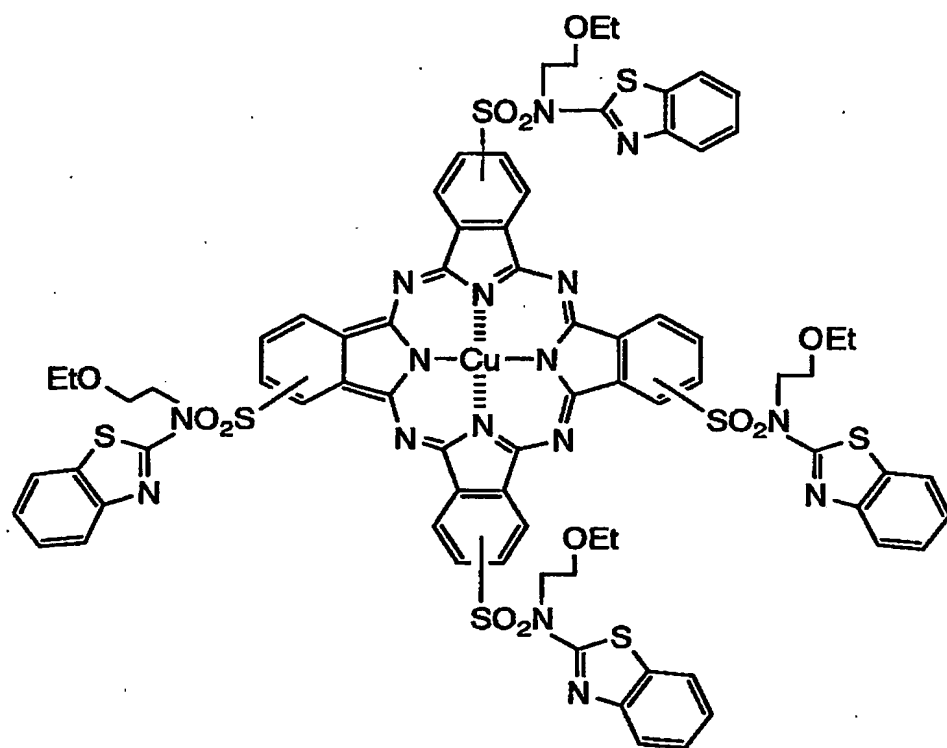
(I-8)



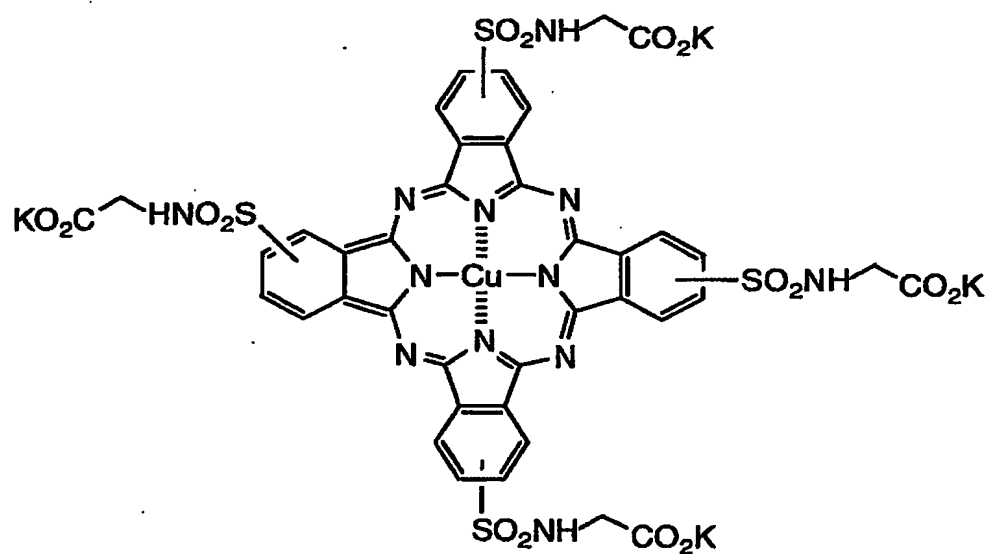
【0072】

【化 14】

(I-9)



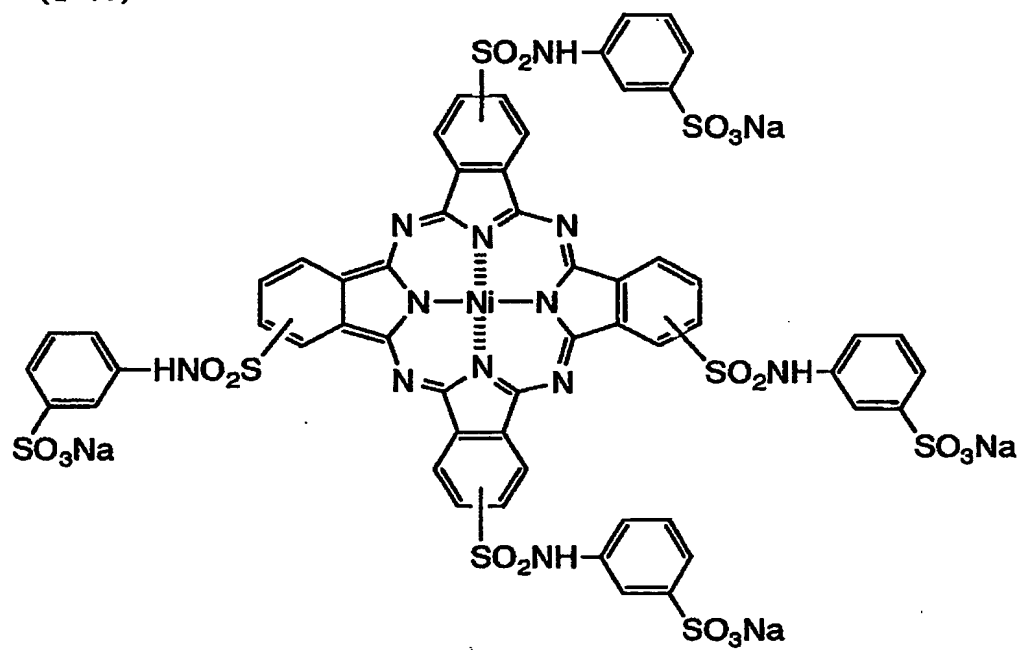
(I-10)



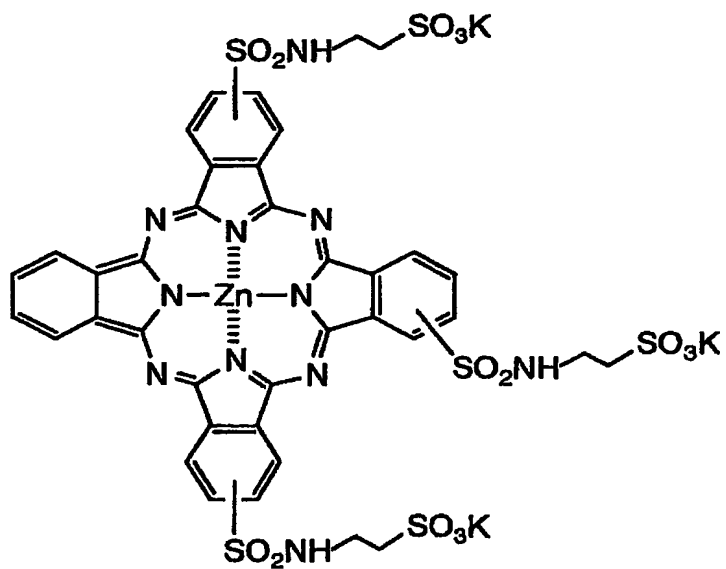
【0073】

【化 15】

(I-11)

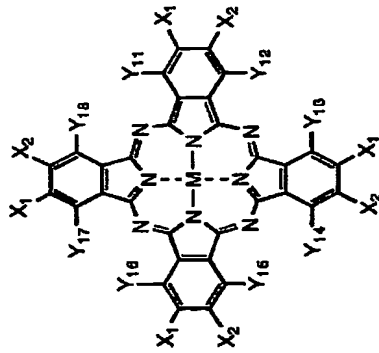


(I-12)



【0074】

【表 1】

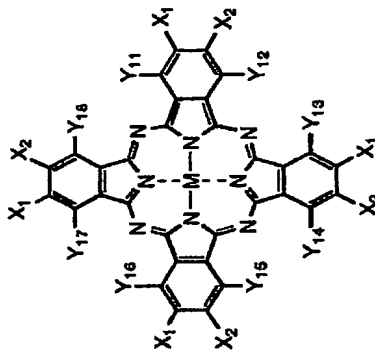


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
101	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	H	H	H	H	H
102	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CO-NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Na	H	H	H	H	H
103	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	H	H	H	H	H
104	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	H	H	H	H	H
105	Ni	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -COONa	H	H	H	H	H
106	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -COONa	CN	H	H	H	H
107	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -COOLi	H	H	H	H	H
108	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	H	H	H	H	H
109	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ K	H	H	H	H	H
110	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₅ -CO ₂ K	H	H	H	H	H

【0075】

【表 2】

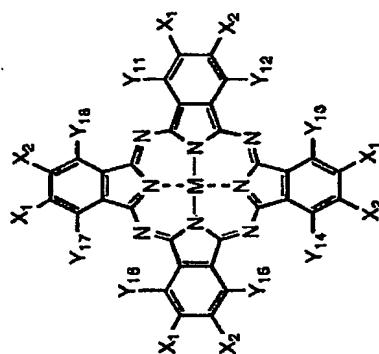


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
111	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li OH CH ₂ -CH-CH ₂ -SO ₃ Li	H	H H	H H	H H	H H
112	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ OH CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₃	-SO ₃ Li	H H	H H	H H	H H
113	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ -SO ₃ K OH CH ₂ -CH-CH ₂ -SO ₃ K	H	H H	H H	H H	H H
114	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH-CH ₃ OH CH ₂ -CH-CH ₃	-SO ₃ Li	H H	H H	H H	H H
115	Cu	-SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ · CH ₃ CH ₃ C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	H	H H	H H	H H	H H
116	Cu	-CO-NH-CH ₂ -CH-CH ₂ SO ₃ K OH CH ₂ -CH-CH ₂ SO ₃ K	H	H H	H H	H H	H H
117	Cu	-CO-NH-CH-CH ₂ CH ₂ SO ₃ Li COOLi CH-CH ₂ CH ₂ SO ₃ Li	H	H H	H H	H H	H H

【0076】

【表 3】

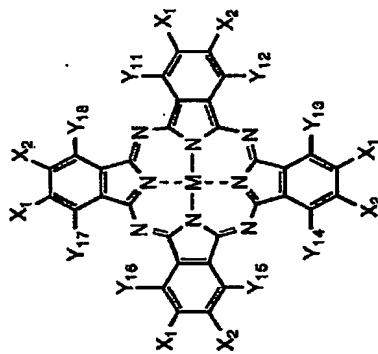


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
118	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
119	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
120	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{COOL})$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
121	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
122	Cu	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
123	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{17}(\text{t})$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
124	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$	H	H, H	H, H	H, H	H, H

【0077】

【表 4】

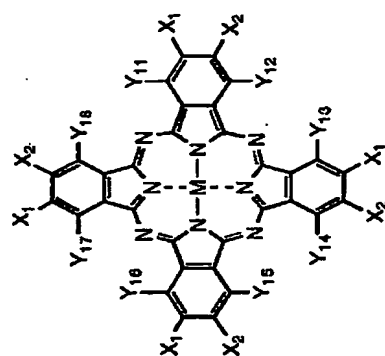


表中 ($X_1, X_2, Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7, Y_8, Y_9, Y_{10}, Y_{11}, Y_{12}, Y_{13}, Y_{14}, Y_{15}, Y_{16}, Y_{17}, Y_{18}$)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X_1	X_2	Y_1, Y_2	Y_3, Y_4	Y_5, Y_6	Y_7, Y_8
125	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
126	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
127	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
128	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	H, H	H, H	H, H	H, H
129	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	H	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl
130	Cu	$-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
131	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H

【0078】

【表 5】

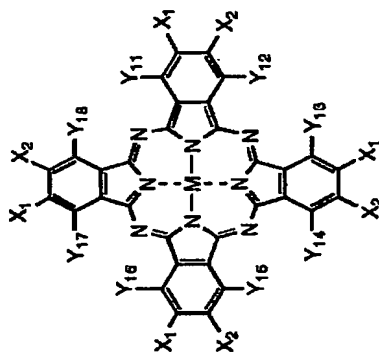


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
132	Cu	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(n) \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	H	H	H	H	H
133	Cu	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	H	H	H	H	H
134	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	H	H	H	H	H
135	Cu	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{Na} \\ \\ \text{—SO}_2\text{—} \end{array}$	H	H	H	H	H
136	Cu	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—SO}_2\text{N—} \end{array}$	H	H	H	H	H

【0079】

【表 6】

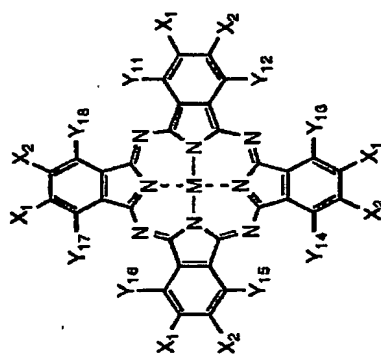


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
137	Cu		H	H H	H H	H H	H H
138	Cu		H	H H	H H	H H	H H
139	Cu		Cl	H H	H H	H H	H H
140	Cu		H	H H	H H	H H	H H

【0080】

【表 7】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
141	Cu	$\begin{array}{c} \text{COONa} \\ \\ -\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \end{array}$	-	-	-	-	-
142	Cu		-	-	-	-	-
143	Cu		-	-	-	-	-
144	Cu		-	-	-	-	-
145	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	-	-	-	-	-

【0081】

【表 8】

M-Pc(R₁)_m(R₂)_n 表中(R₁)、(R₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	R ₁	m	R ₂	n
146	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	1
147	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
148	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
149	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
150	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	1
151	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
152	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	2.5	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1.5
153	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Na}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
154	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
155	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2
156	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	1
157	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2

【0082】


【表 9】

M-Pc(R₁)_m(R₂)_n 表中(R₁)、(R₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	R ₁	m	R ₂	n
158	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—OH}$	1
159	Cu	$\text{—SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CH}_3$	1
160	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N(CH}_2\text{—CH}_2\text{—COONa)}$	1
161	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	1
162	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2
163	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—OH}$	1
164	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
165	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{K}$	3	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1
166	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COONa}$	3	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CH}_3$	1
167	Cu	$\text{—SO}_2\text{(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$	2.5	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N(CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH})_2$	1.5
168	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH—SO}_3\text{Na}$	2	$\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N(CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH})_2$	2
169	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CH}_3$	1
170	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{COOK}$	2	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—COOK}$	2

【0083】

【表 10】

M-Pc(R ₁) _m (R ₂) _n		表中(R ₁)、(R ₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。					
化合物No.	M	R ₁	m	R ₂	n		
171	Cu	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na	3	 -SO ₂ NH-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OH	1		
172	Cu	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O-CH ₂ CH ₂ SO ₃ K	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -COOK	2		
173	Cu	-SO ₂ (CH ₂) ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -SO ₃ Li	2		
174	Cu	-SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ -CH(OH)-CH ₂ SO ₃ K	3	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₃	1		
175	Cu	-SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-N(CH ₂ -CH ₂ -COOL)	2		
176	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CH ₃	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₃)-CH ₂ CH ₃	1		
177	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	2	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₃	1		
178	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₃)-CH ₂ CH ₃	1		
179	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₃)-CH-CH ₂ CH ₂ -CH ₂ CH ₃	2	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(O-CH ₃)-CH-CH ₃	2		
180	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(O-CH ₃)-CH-CH ₃	3	-SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	1		
181	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -NH-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH(CH ₃) ₂	1		
182	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH(OH)-CH-CH ₃	2.5	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -NH-CH(CH ₂ CH ₃)-CH ₃	1.5		

M-Pc(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)の各置換基の β 位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

【表 11】

M-Pc(R₁)_m(R₂)_n 表中(R₁)、(R₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

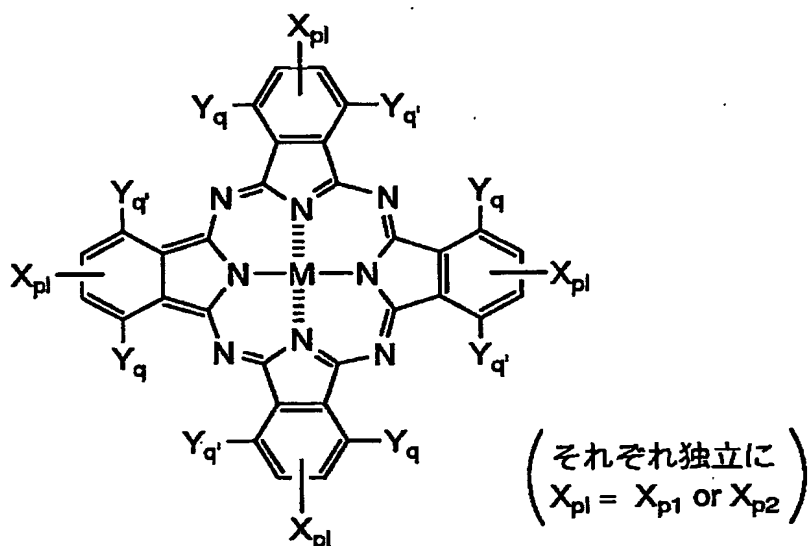
化合物 No.	M	R ₁	m	R ₂	n
183	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	2
184	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
185	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
186	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
187	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
188	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
189	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
190	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1

【0085】

なお、表8～表11のM-Pc (X_{p1})_m (X_{p2})_nで示されるフタロシアニン化合物の構造は下記の通りである

【0086】

【化16】



【0087】

前記一般式(I)で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従って合成することが可能である。また、一般式(II)で表されるフタロシアニン染料は、前記した合成方法の他に、特開2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号の各公報に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体および合成ルートについてはこれらに限定されるものでない。

【0088】

本発明のインクジェット記録用インクは、前記フタロシアニン染料を好ましくは0.2～20質量%含有し、より好ましくは0.5～15質量%含有する。

【0089】

本発明のインクジェット用インクには、前記シアン色素とともにフルカラーの画像を得る目的で、色調を整えるために他の色素を併用してもよい。併用することが出来る色素の例としては以下を挙げることが出来る。

【0090】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0091】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0092】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサン

テン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

【0093】

水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。好ましいものとしては、

C.I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C.I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

C.I. ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C.I. アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、30

1、305、336、337、361、396、397

C.I. アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、126

C.I. アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76
、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、2
18、219、222、227

C.I. アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、
113、120、127：1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232
、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326

C.I. アシッドブラック7、24、29、48、52：1、172

C.I. リアクティブレッド3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41
、43、45、49、55

C.I. リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24
、26、27、33、34

C.I. リアクティブイエロー2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、2
9、35、37、41、42

C.I. リアクティブブルー2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、2
6、27、28、29、38

C.I. リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34

C.I. ベーシックレッド12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36
、38、39、45、46

C.I. ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、3
5、37、39、40、48

C.I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、
29、32、36、39、40

C.I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、
62、65、66、69、71

C.I. ベーシックブラック8、等が挙げられる。

【0094】

また 本発明で使用するフタロシアニン染料および上記の色素は実質的に水溶

性又は水分散性のものである。具体的には20℃における色素の水への溶解度は2質量%以上であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上である。

【0095】

本技術に併用できる顔料としては、市販のものその他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げるができる。

【0096】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料(たとえばC. I. Pigment Blue 60など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン)が最も好ましい。

【0097】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同 5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184）など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184）、キナクリドン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料（好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同 2、同 3、同27、同39）、ジオキサジン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 23、同37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えばC. I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えばC. I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33）、チオインジゴ系（例えばC. I. Pigment Red 38、同88）が好ましく用いられる。

【 0 0 9 8 】

黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用しなものの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など）、キノフタロン顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など）、フラパントロン顔料（例えばC. I. Pigment Yellow 24など）が好ましく用いられる。

【 0 0 9 9 】

黒顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンプラック、マグネタイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げる事ができる。

その他、オレンジ顔料（C. I. Pigment Orange 13, 16など）や緑顔料（C. I. Pigment Green 7など）を使用してもよい。

【 0 1 0 0 】

本技術に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- ① 金属石鹸の性質と応用（幸書房）
- ② 印刷インキ印刷（CMC出版 1984）
- ③ 最新顔料応用技術（CMC出版 1986）
- ④ 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- ⑤ 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記④の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンプラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記⑤の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

【 0 1 0 1 】

本発明においては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来る。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本技術に使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01～10 μ の範囲であることが好ましく、0.05～1 μ であることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロノ、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986）に記載があ

る。

【 0 1 0 2 】

本発明のインクは、25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率が、250%以下であり、かつ25℃の表面張力に対する10℃の表面張力の変化率が130%以下であることが特徴である。25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率が250%を超えるか、又は表面張力の変化率が130%を超えると、吐出安定性が著しく低下してしまう。さまざまな環境下でも安定な吐出性能を得るためには物性変動ができるだけ少ないことが非常に重要である。特に粘度、表面張力は厳密にコントロールされなければならない。

25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率は、好ましくは200%以下であり、更に190%以下であることが好ましく、25℃の表面張力に対する10℃の表面張力の変化率は、好ましくは125%以下であり、更に120%以下であることが好ましい。

【 0 1 0 3 】

本発明において、25℃の粘度に対する10℃の粘度の変化率及び25℃の静的表面張力に対する10℃の静的表面張力の変化率を算出するには以下の式を用いる。

【 0 1 0 4 】

【数 1】

$$25^{\circ}\text{Cの粘度に対する}10^{\circ}\text{Cの粘度の変化率}(\%) = \frac{10^{\circ}\text{Cの粘度}}{25^{\circ}\text{Cの粘度}} \times 100 (\%)$$

$$25^{\circ}\text{Cの表面張力に対する}10^{\circ}\text{Cの表面張力の変化率}(\%) = \frac{10^{\circ}\text{Cの表面張力}}{25^{\circ}\text{Cの表面張力}} \times 100 (\%)$$

【 0 1 0 5 】

本発明において、インクの粘度の変化率又は表面張力の変化率は、添加する水混和性有機溶剤、界面活性剤の種類や添加量を調節することによって、容易に調整可能である。また、粘度や表面張力の変化率を調整するために、以下に挙げられる粘度や表面張力を調整するための粘度調整剤や表面張力調整剤を用いること

ができる。

【0106】

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により25℃にて測定した。粘度の単位はパスカル秒(Pa・s)であるが、通常はミリパスカル秒(mPa・s)を用いる。

【0107】

本発明のインク粘度は、25℃において1～30mPa・sであることが好ましい。更に好ましくは2～15mPa・sであり、特に好ましくは2～10mPa・sである。30mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

【0108】

粘度を調整するためのインク溶剤の添加量は、インクジェット記録用インクに対して5～70質量%の範囲で用いられることが好ましく、10～60質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、インク溶剤は2種以上を併用することができる。

また、その他の粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補)ー材料の開発動向・展望調査ー」(シーエムシー、1997年)162～174頁に記載されている。

【0109】

本発明で用いるインクジェット記録用インクは、25℃での表面張力が25～

50 mN/mであることが好ましい。さらに、25℃での表面張力が30～40 mN/mであることが好ましい。インクの表面張力が50 mN/mを超えると、吐出安定性の低下、混色時の滲みの発生、ひげ発生（例えば、シアンベタ上に黒文字を印字した場合などに、黒文字からヒモ状に滲みが発生することがある）などのように印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力が25 mN/mに満たないと、吐出時にハード表面へのインクの付着等が生じ、印字不良となる場合がある。

【0110】

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、垂直板法を静的表面張力測定法として用いる。垂直板法の原理を以下に示す。

ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊るすと、液面と板との接する部分に表面張力が下向きに働く。この表面張力は板を吊るしている上向きの力と釣り合わせることで測定することができる。

【0111】

本発明で用いるインクの動的表面張力は、25℃において25～50 mN/mであることが好ましく、30～40 mN/mであることがさらに好ましい。動的表面張力が50 mN/mを超えると、吐出安定性の低下、混色時の滲みの発生、ひげ発生などのように印字品質が著しく低下する。また、25 mN/mに満たないと、吐出時にハード表面へのインクの付着等が生じ、印字不良となる場合がある。

【0112】

動的表面張力測定方法としては、例えば「新実験化学講座、第18巻、界面とコロイド」〔(株)丸善、p. 69～90 (1977)〕に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法等が知られており、さらに、特開平3-2064号公報に記載されているような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法を説明する。

【0113】

界面活性剤を添加した溶液を攪拌して均一とし、溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート（気泡の生成速度）を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧（表面張力）が検出できる。本発明における動的表面張力測定では、大小 2 本のプローブを用いて溶液中で気泡を生成させ、2 本のプローブの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出できる。

【 0 1 1 4 】

静的表面張力および動的表面張力の調整は、表面張力調整剤を用いることにより行うことができ、上記範囲とすることが可能である。

表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩（例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、石油スルホン酸塩など）、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、アセチレン系ジオール（例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールなど）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンデシルエーテル、アセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物など）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることができる。

また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭 5 9 - 1 5 7, 6 3 6 号の第 (37) ~ (38) 頁、リサーチディスクロージャー No. 3 0 8 1 1 9 (1 9 8 9 年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【 0 1 1 5 】

インクからの析出や分離が起こりにくく、発泡性が少なくいことから、疎水性部位が2本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているアニオン性界面活性剤や疎水性部位の中央付近に親水性基を有するアニオン性界面活性剤、疎水性部位が2本鎖あるいは疎水性部位が分岐しているノニオン性界面活性剤（例えば、2-ブチルオクタン酸のポリエチレンオキシドの片末端エステル、ウンデカン-6-オールのポリエチレンオキシド付加物など）、疎水性部位の中央付近に親水性基を有するノニオン性界面活性剤（例えば、アセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物（SURFYNOLシリーズ（Air Products & Chemicals社））など）が好ましく、中でも、分子量200以上1000以下のものが好ましく、分子量300以上900以下のものが更に好ましく、分子量400以上900以下のものが特に好ましい。

【0116】

このような表面張力調整剤は、インクに対して、好ましくは0.1～20質量％、より好ましくは0.2～15質量％用いられる。

【0117】

本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に、フタロシアニン染料と界面活性剤を溶解および／または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水または水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

【0118】

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利

用できる。

【0119】

水性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特願2000-200780号、同2000-249799号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0120】

本発明において用いることができる水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N，N-ジメチルホルム

アミド、N，N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2－ピロリドン、N－メチル－2－ピロリドン、N－ビニル－2－ピロリドン、2－オキサゾリドン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）等が挙げられる。尚、上記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0121】

前記フタロシアニン染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であることが好ましいが、より好ましくは170℃以上である。

高沸点有機溶媒としては、例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ－2－エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2，4－ジ－*tert*－アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1，1－ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸またはホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2－エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ－2－エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ－2－エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2－エチルヘキシルベンゾエート、2，4－ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2－エチルヘキシル－*p*－ヒドロキシベンゾエート）、

【0122】

アミド類（例えば、N，N－ジエチルドデカンアミド、N，N－ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2，4－ジ－*tert*－アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ－2－エチルヘキシル、テトラデカン酸2－ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N，N－ジブチル－

2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。

高沸点有機溶媒は、油性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で利用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

【0123】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例やこれら高沸点有機溶媒の合成方法は、例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-2513

3号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

【 0 1 2 4 】

本発明では、油溶性性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を併用することができる。併用することができる低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 2 5 】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれかまたは両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【 0 1 2 6 】

本発明の乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例え

ば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

なお、乳化に用いられる界面活性剤は、前述したインクジェット記録用インクの液物性を調整するために添加される界面活性剤とは目的が異なるが、同一種類のものを用いることができ、結果としてインクの物性調整の機能を果たすこともできる。

【0127】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。

さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これ

らのポリマーは $-SO_2^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

【0128】

乳化分散により油溶性性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒子サイズで好ましくは $1\mu m$ 以下、より好ましくは $5\sim 100nm$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。

例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒子サイズ測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学」（室井宗一著 高分子刊行会）119ページに記載がある。

【0129】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク $1\mu L$ 中で $5\mu m$ 以上の粒子を10個以下、 $1\mu m$ 以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等

を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

【0130】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、米国特許4533254号明細書、特開平6-47264号公報等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。

また、近年になって米国特許5720551号明細書に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）が挙げられる。

【0131】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性および安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する

方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【 0 1 3 2 】

本発明で得られたインクジェット記録用インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【 0 1 3 3 】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（またはブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【 0 1 3 4 】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや

ノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0135】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0136】

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系および金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式および化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0137】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

なお、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

【0138】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0139】

本発明の画像記録方法に用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【 0 1 4 0 】

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法（気相法）によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。

【 0 1 4 1 】

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平 1 0 - 8 1 0 6 4 号、同 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号、同 1 0 - 1 5 7 2 7 7 号、同 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号、同 1 0 - 3 4 8 4 0 9 号、特開 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 1 号、同 2 0 0 0 - 4 3 4 0 1 号、同 2 0 0 0 - 2 1 1 2 3 5 号、同 2 0 0 0 - 3 0 9 1 5 7 号、同 2 0 0 1 - 9 6 8 9 7 号、同 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 7 号、特開平 1 1 - 9 1 2 4 2 号、同 8 - 2 0 8 7 号、同 8 - 2 0 9 0 号、同 8 - 2 0 9 1 号、同 8 - 2 0 9 3 号、同 8 - 1 7 4 9 9 2 号、同 1 1 - 1 9 2 7 7 7 号、特開 2 0 0 1 - 3 0 1 3 1 4 号などに開示されたものを用いることができる。

【 0 1 4 2 】

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼ

ラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好適である。

【0143】

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

【0144】

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0145】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジ

アリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、受像層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

【0146】

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等が挙げられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものが挙げられる。

【0147】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0148】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号、に記載されている材料等を用いることが出来る。

【0149】

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、受像層は1層でも2層でもよい。

【0150】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0151】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭 6 2 - 2 4 5 2 5 8 号、同 6 2 - 1 3 1 6 6 4 8 号、同 6 2 - 1 1 0 0 6 6 号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（4 0℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

【 0 1 5 3 】

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo 素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【 0 1 5 4 】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

【 0 1 5 5 】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾

何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0156】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0157】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像ののみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0158】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

【0159】

実施例 1

（インク液の調整）

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌溶解した。その後、平均孔径 0.25 μm のマイクロフィルターで減圧濾過しライトシアン用インク液を調製した。

（ライトシアン用インク液の成分）

シアン染料〔化合物 N o 1 5 4 〕

1 7 . 5 g

ジエチレングリコール	167.0g
グリセリン	164.0g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	125.0g
トリエタノールアミン	6.5g
ベンゾトリアゾール	0.07g
PROXEL XL2 [ゼネカ社]	3.5g
界面活性剤 (w-1)	10g

【0160】

染料種、添加剤を変えることにより、シアンインク、マゼンタインク、ライトマゼンタインク、シアンインク、イエローインク、ダークイエローインク、ブラックインクを調整し、表12に示すインクセット101を作成した。

インクの粘度は、振動式VM-100A-L型（山一電機）にて測定した。また、静的表面張力については、自動表面張力計CBVP-A3型（協和界面科学株式会社）にて測定した。以上の測定値を用いて上記に記載した式により25℃に対する10℃の粘度と表面張力の変化率を算出した。

また、インクセット101のシアンとライトシアンの、粘度の温度依存性及び表面張力の温度依存性について示した図をそれぞれ図1及び図2に示す。

【0161】

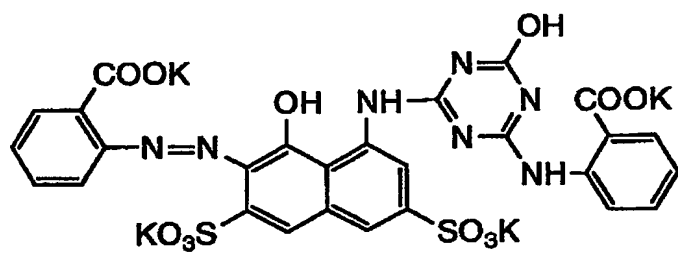
【表 12】

	ライトシアン	シアン	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロー	ターキイェロー	ブラック
染料(g/l)	154 17.5	154 68.0	A-1 10.2	A-1 30.8	A-3 14.0 A-4 14.0	A-3 10.0 A-4 10.0 A-2 13.0	A-5 20.0 A-6 39.0 A-7 17.0 A-3 20.0
ジエチレングリコール(g/l)	167	110	47	76	85	—	20
尿素(g/l)	—	—	37	46	—	—	—
グリセリン(g/l)	164	148	198	150	154	147	120
トリエチレングリコールモノフェニルエーテル(g/l)	125	132	105	107	130	127	—
ジエチレングリコールモノフェニルエーテル(g/l)	—	—	—	—	—	—	230
2-ヒドロキシトロン(g/l)	—	20	40	—	—	—	80
界面活性剤(g/l)	10	10	6	12	3	3	5
トリエタノールアミン(g/l)	6.5	10	7	7	1	1	18
ヘンリ・トリアール(g/l)	0.07	0.09	0.07	0.08	0.06	0.08	0.08
Proxel XL2(g/l)	3.5	4.0	5.0	4.5	3	5	4
25℃に対する 10℃のの変化率							
粘度	180	183	190	188	183	188	192
表面張力	107	105	108	105	106	109	108
脱イオン水を加え、1リッターとする。							

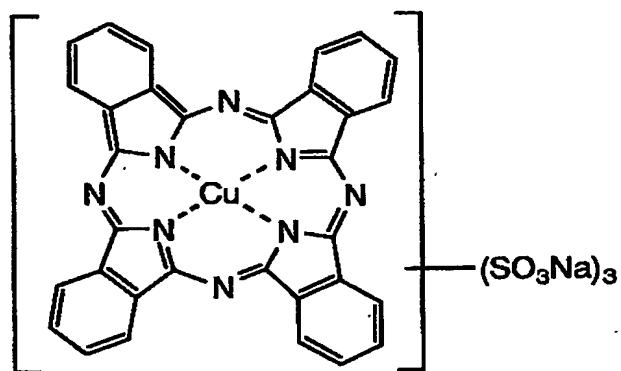
【0162】

【化 17】

A-1



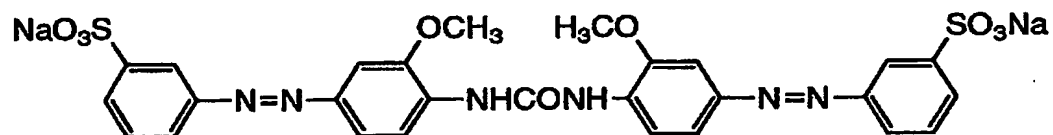
A-2



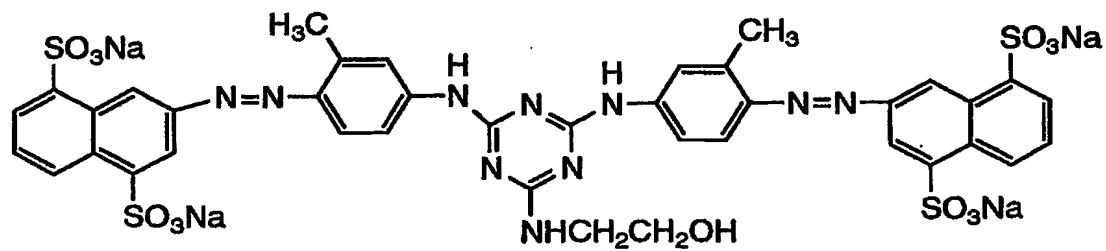
【0163】

【化 18】

A-3



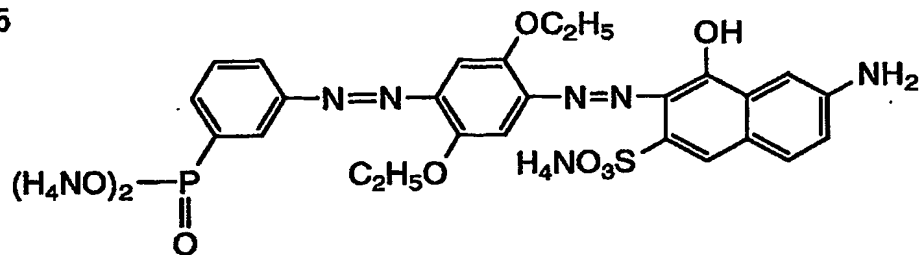
A-4



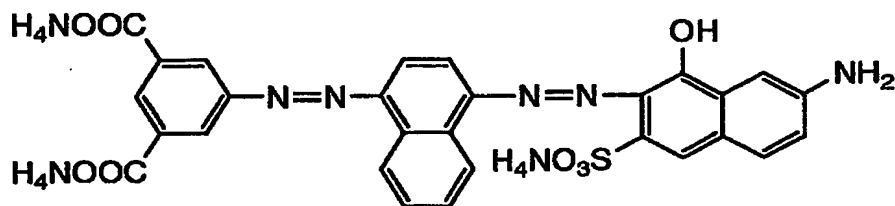
【0164】

【化 19】

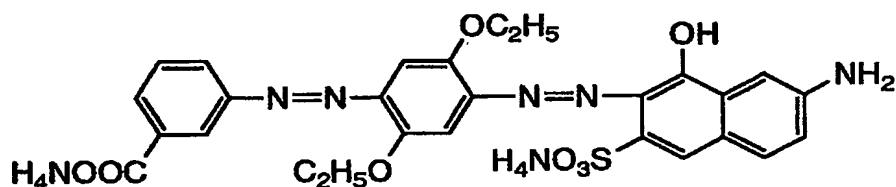
A-5



A-6



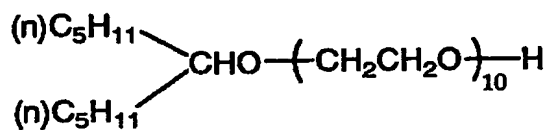
A-7



【0165】

【化 20】

(W-1)



【0166】

次に、上記インクセット101のライトシアンインクとシアンインクについて色素種を変更し、水混和性有機溶剤および界面活性剤の添加量によって、25℃に対する10℃の粘度及び表面張力の変化率を下記の表13に記載されるように変更した以外は、同様にして、インクセット102～106を作成した。

【0167】

【表 13】

インク セット	色素		粘度の 変化率	静的 表面張力 変化率	備考
101	ライトシアン シアン	154 154	180 183	107 105	本発明
102	ライトシアン シアン	154 154	157 155	106 108	本発明
103	ライトシアン シアン	108 108	177 169	107 106	本発明
104	ライトシアン シアン	154 154	260 255	109 108	比較
105	ライトシアン シアン	154 154	265 262	135 132	比較
106	ライトシアン シアン	A-2 A-2	185 183	106 107	比較

【0168】

(インクジェット記録)

上記にて製造したインクセット101～107を、インクジェットプリンターPM920C（セイコーエプソン株式会社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム株式会社製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、下記の評価を行った。その結果を表14に示す。

【0169】

(1) 印刷性能①

25℃でカートリッジをプリンターにセットし、全ノズルからのインク吐出を確認した後、25℃の環境下に2時間放置後、A4の用紙にて20出力し、印字の乱れを評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し。

B：印字の乱れのある出力が発生する。

C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり。

【0170】

(2) 印刷性能②

カートリッジを10℃にて2日放置した後、印刷性能(1)と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

(3) 色相

画像を目視にて以下のように評価した。

○：良好なレベル

△：やや悪いレベル

×：悪いレベル

【0171】

以下の画像保存性の評価については、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

【0172】

(4) 光堅牢性

印字直後の画像濃度 C_i を反射濃度計 (X-Rite 310TR) にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光 (8万5千ルクス) を7日照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し色素残存率 $C_i/C_f \times 100$ を求め評価を行った。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が85%以上の場合をA、2点が85%未満の場合をB、全ての濃度で85%未満の場合をCとした。

(5) 熱堅牢性

70~80%RHの条件下に7日間に試料を保存する前後での濃度を、反射濃度計 (X-Rite 310TR) にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

(6) 耐オゾン性

外気を取り入れ80℃に加熱した条件下に7日間試料を保存する前後での濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

得られた結果を表14、表15に示す。

【0173】

【表 1 4】

インク セット	印字性能 1	印字性能 2	光 堅牢性	熱 堅牢性	耐オゾン 性	色相	備考
1 0 1	A	A	A	A	A	○	本発明
1 0 2	A	A	A	A	A	○	本発明
1 0 3	A	A	A	A	A	○	本発明
1 0 4	C	B	A	A	A	○	比較
1 0 5	C	B	A	A	A	○	比較
1 0 6	A	A	B	B	C	○	比較

【0 1 7 4】

表 1 4，表 1 5 に示される結果より、本発明のインクをインクジェット記録に用いた場合、優れた吐出安定性、堅牢性を示している。

尚、本発明において使用する受像紙を E P S O N 社製 P M 写真用紙、キャノン社製 P R 1 0 1 に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

【0 1 7 5】

(実施例 2)

実施例 1 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター B J - F 8 5 0 (C A N N O N 社製) のカートリッジに詰め、同機にてに画像を富士写真フイルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙 E X にプリントし、実施例 1 と同様な評価を行ったところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。また受像紙が E P S O N 社製 P M 写真用紙、キャノン社製 P R 1 0 1 の場合でも同様の効果が見られた。

【0 1 7 6】

【発明の効果】

本発明によれば、吐出安定性が高く、得られた画像の色相および保存性に優れ、かつ高画質の画像を与えるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

インクセット 1 0 1 のライトシアンインク及びシアンインクについての粘度の温度依存性を示す図である。

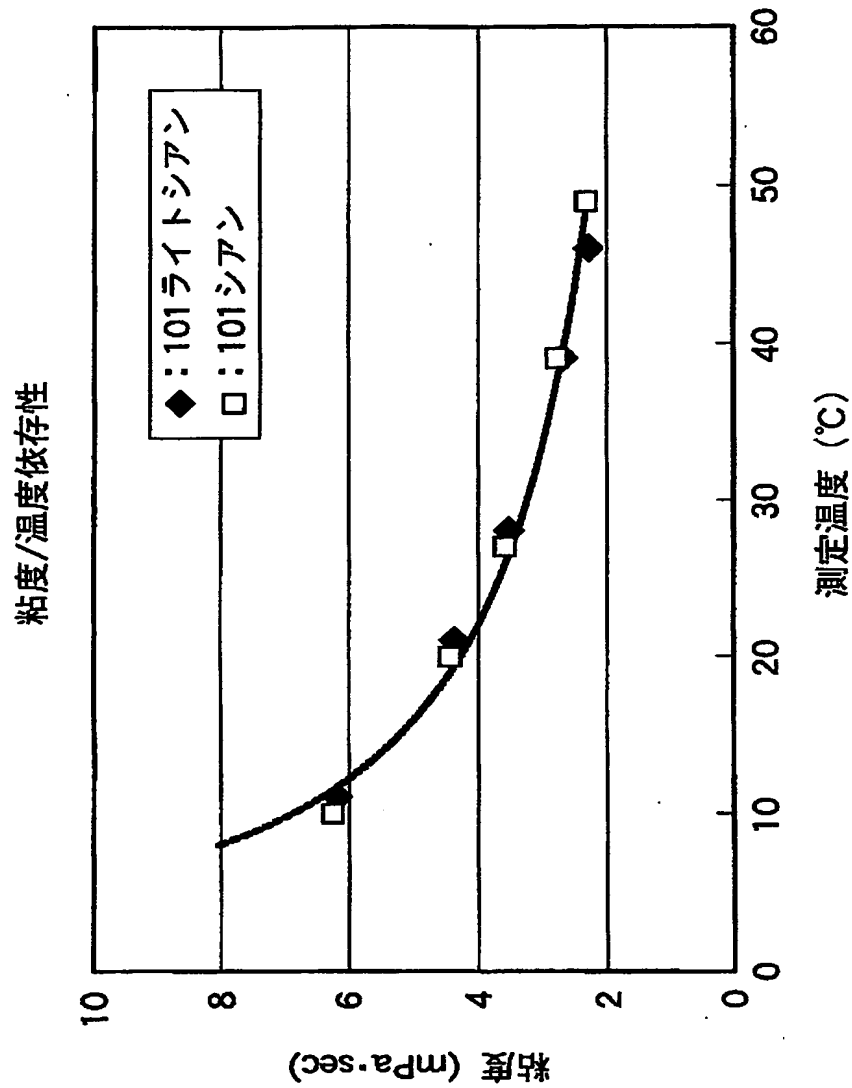
【図 2】

インクセット 1 0 1 のライトシアンインク及びシアンインクについての表面張力の温度依存性を示す図である。

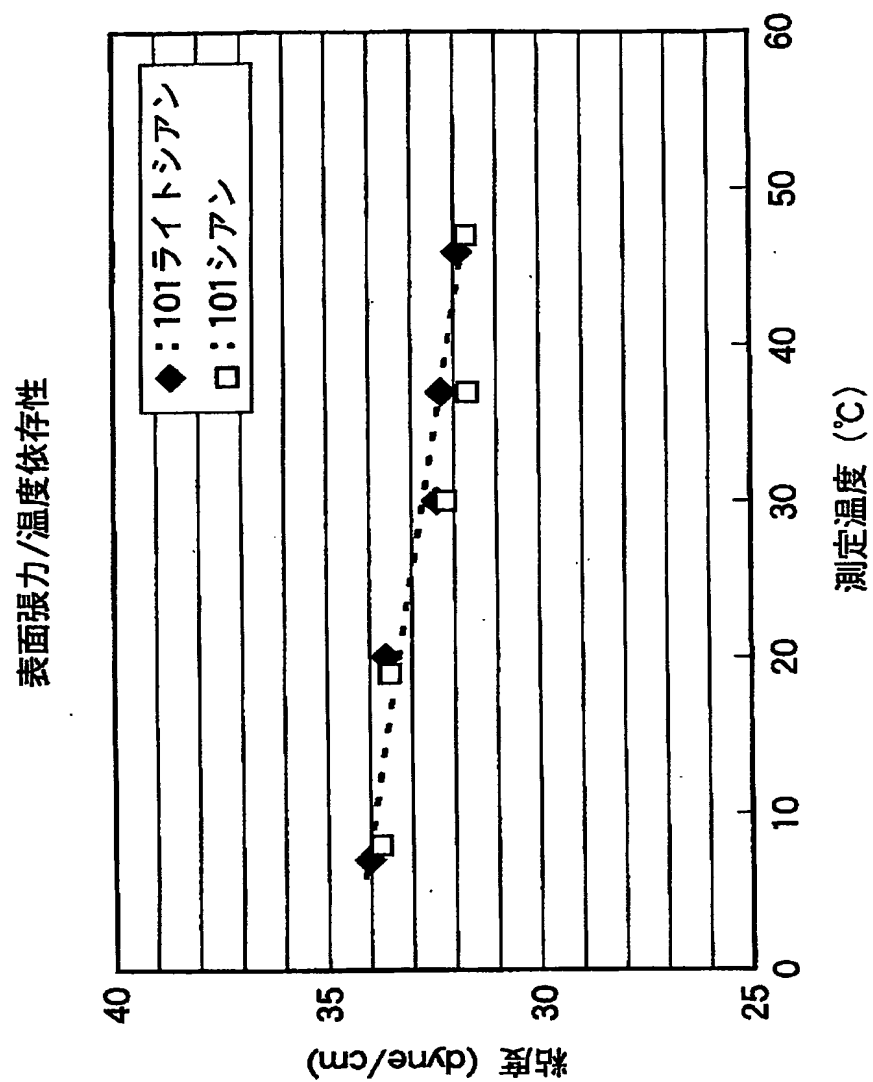
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吐出安定性が高く、得られた画像の色相および保存性（耐候性）に優れ、かつ高画質の画像を与えるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】 特定の構造式で表される少なくとも１種の染料を、水性媒体中に溶解または分散してなり、 25°C に対する 10°C の変化率が、粘度が 250% 以下、表面張力が 130% 以下であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社